

**DOKTORI ÉRTEKEZÉS TÉZISEI**

**KOMPLEX MÓDSZERFEJLESZTÉS VÍZMINTÁK  
SZÉNHIDROGÉN SZENNYEZÉSÉNEK  
GÁZKROMATOGRÁFIÁS MEGHATÁROZÁSÁRA**

**Szekeres Zoltán**

**Témavezető: Dr. Torkos Kornél**  
Eötvös Loránd Tudományegyetem  
Kémiai Intézet, Analitikai Kémia Tanszék



Kémiai Doktori Iskola  
Vezető: Dr. Inzelt György

Analitikai, kolloid- és környezetkémia, elektrokémia program  
Programvezető: Dr. Záray Gyula

**Budapest, 2012**

## 1 Bevezetés

Az elmúlt évtizedekben a környezeti problémák súlyosbodásával a modern, ipari társadalomban egyre nagyobb igény támadt a környezetszennyezés mérséklésére, hatásainak pontosabb megismerésére. Egy szennyezés okozta környezeti károsodás kezelésének első lépése a szennyezés pontos, minőségi és mennyiségi paramétereinek megismerése.

A szénhidrogén-származékok széleskörű, nagymértékű felhasználása magában hordozza ezen anyagok környezetbe kerülésének veszélyét. A nem megfelelő szállítás, felhasználás, vagy hulladékkezelés során üzemanyag, különböző olajok kerülhetnek a talajba és a felszíni vizekbe. Az ilyen szennyezés a talajban élő növényeket, állatokat károsítja, a talajt terméketlenné teheti, valamint mélyebbre hatolva a talajvíz készletet veszélyeztetheti. Az olajszennyezés különösen veszélyes a felszíni vizekre, mivel gyorsan, nagy területen képes szétterülni és meglehetősen lassan bomlik le. Meggátolja a vízben található élőlények levegőhöz jutását, ami a környezet állapotának rohamos romlását vonja maga után. A vizekben már kis mennyiségű (~0,1 mg/l) benzin is elegendő ahhoz, hogy a víznek kellemetlen ízt, szagot kölcsönözzön, nem is beszélve a benne lévő komponensek toxikus hatásáról. A talajok és vizek szénhidrogén szennyezésének meghatározása a környezetanalitika fontos, gyakran alkalmazott területe.

Egy ilyen analitikai feladat, mint a környezeti minták szénhidrogén szennyezésének meghatározása, sok különböző részfeladatból tevődik össze. Mintavétel, szállítás, tárolás, mintaelőkészítés, elemzés, kiértékelés, jegyzőkönyv készítése. Ha a teljes folyamat hatékonyságát kívánjuk növelni, nem koncentrálhatunk csak egy-egy részfeladatra. A részfeladatok többségére kiható változás nélkül nem tudunk jelentős eredményt elérni. Komplex módszerfejlesztésre van szükség, amelynek fontos része az szűk keresztmetszetet jelentő részfeladatok felismerése és hatékonyabbá tétele. Doktori munkám során egy ilyen módszerfejlesztést valósítottam meg vízminták szénhidrogén szennyezésének vizsgálatára.

## 2 Célkitűzések

Doktori munkám során olyan módszer kifejlesztése volt a célom, amellyel vizek szénhidrogén szennyezésének gázkromatográfiás meghatározása gyorsabban, hatékonyabban elvégezhető. A cél egy, a n-C<sub>9</sub> és n-C<sub>36</sub> forráspontjai közötti szénhidrogének mérésére alkalmas, komplex analitikai vizsgálat kidolgozása volt, ami a szabványos méréshez képest rövidebb idő alatt, alacsonyabb kimutatási határral és minél kevesebb manuális munkával végezhető el. A fejlesztést három részfeladatra bontottam, az analízishez szükséges idő csökkentésére gyors gázkromatográfiás módszer fejlesztése, a megfelelő kimutatási határ eléréséhez nagyterfogatú injektálás alkalmazása, valamint a mintaelőkészítés automatizálása.

Célkitűzéseim között szerepelt továbbá:

- Olyan gyors gázkromatográfiás módszer fejlesztése, amellyel a n-C<sub>9</sub> és n-C<sub>36</sub> forráspont tartományba tartozó szénhidrogének gázkromatográfiás analízisének ideje hatékonyan lerövidíthető;
- Olyan nagyterfogatú injektálási módszer kidolgozása, amellyel a fenti forráspont tartományba tartozó szénhidrogéneket tartalmazó oldat 50 µl-es mennyiségben is a komponensek megfelelő visszanyerésével injektálható;
- A nagyterfogatú injektálási módszer megfelelőségének igazolása validálással és valós minták mérésével;
- A folyadék-folyadék extrakció automatizálására egy vízminták szénhidrogén szennyezésének meghatározására alkalmas membránsegített oldószeres extrakció módszer kidolgozása;
- A membránsegített oldószeres extrakció módszer manuális verziójának kidolgozása;
- Az automatizált és manuális membránsegített oldószeres extrakció módszerek validálása;
- A kifejlesztett gyors gázkromatográfia, nagyterfogatú injektálás és membránsegített oldószeres extrakció módszerek összekapcsolása egy komplex, automatizált módszerrel.

### **3 Kísérleti rész**

#### **3.1.1 Standardok és minták**

A módszerek kifejlesztésére és tesztelésére alkalmazott normál alkán mixet tiszta anyagok megfelelő arányú hígításával készítettem. A felhasznált normál alkánok (n-C<sub>9</sub>, n-C<sub>10</sub>, n-C<sub>11</sub>, n-C<sub>12</sub>, n-C<sub>13</sub>, n-C<sub>14</sub>, n-C<sub>16</sub>, n-C<sub>18</sub>, n-C<sub>20</sub>, n-C<sub>22</sub>, n-C<sub>24</sub>, n-C<sub>28</sub>, n-C<sub>32</sub> és n-C<sub>36</sub>). A mérésekben használt gázolajat egy közeli benzinkúton vásároltam, a validáláshoz felhasznált minták a WESSLING Hunary Kft. analitikai laboratóriumából származtak, az MSZ20354:2003 szabványnak megfelelően előkészített vízmintákból

#### **3.1.2 Gyors gázkromatográfia paraméterei**

A gyors gázkromatográfias méréseket egy split/splitless injektorral és lángionizációs detektorral (FID) felszerelt Agilent 6890N gázkromatográfival végeztem. A kifejlesztett módszer 10 m hosszú, 0,1 mm belső átmérőjű és 0,4 µm filmvastagságú Agilent DB1-es oszlopot alkalmaz. Az injektor hőmérséklete 325 °C, injektálás típusa: pulsed splitless, injektált mennyiség 1 µl, splitless idő 1 perc, nyomáspulzus 120 psi, nyomáspulzus ideje 1 perc. A hőprogram paraméterei: 40 °C (1 percig) 120 °C/perc, 70 °C-ig, 95 °C/perc, 115 °C-ig, 65 °C/perc, 175 °C-ig, 55 °C/perc, 300 °C-ig és 35 °C/perc, 325 °C-ig (3 percig). A detektor hőmérséklete 325 °C, a hidrogén áramlási sebessége 45 ml/perc, a levegőé 450 ml/perc a segédgázé (N<sub>2</sub>) pedig 45 ml/perc volt. A detektor 200 Hz-es adatgyűjtési sebességgel üzemelt.

#### **3.1.3 Gázkromatográfias paraméterek nagytérfogatú injektáláshoz**

A nagytérfogatú injektálás méréseket egy lángionizációs detektorral (FID) felszerelt Agilent 6890N gázkromatográfival végeztem, Agilent DB1-es oszloppon (10 m \* 0,1 mm \* 0,4 µm). A gázkromatográf 7683-as Agilent automata mintaadagolóval és egy Gerstel CIS 4 injektorral volt felszerelve. Az injektor hűtését Peltier típusú hűtő biztosította.

A mérésekhez a következő hőprogramot alkalmaztam: 40 °C (különböző ideig tartva; lásd táblázat), 120 °C/perc, 70 °C-ig, 95 °C/perc, 115 °C-ig, 65 °C/perc, 175 °C-ig, 55 °C/perc, 300 °C-ig és 35 °C/perc, 325 °C-ig (3 percig tartva). A főbb módszerekben alkalmazott injektálási paramétereket az 1. táblázat tartalmazza. Vivőgázként hidrogént (5.0) alkalmaztam, az áramlási sebesség pontos értékét az egyes módszerek leírása tartalmazza. A detektálás paraméterei megegyeztek a gyors gázkromatográfia során alkalmazottakkal.

**1. táblázat – A nagyterfogatú injektálás fejlesztése során alkalmazott fontosabb módszerek paraméterei**

A módszer neve	Cold splitless injektálás	Solvent-split injektálás	Split-splitless injektálás
Injektálási térfogat	1 µl	50 µl	
Injektálási sebesség	300 µl/perc	150 µl/perc	
Lefúvatási nyomás	-	0 Pa	
Lefúvatás sebessége	-	200 ml/perc	
Lefúvatási idő	-	0,51 s	0,44 s
Splitless idő	1,5 perc	2 perc	6 perc
Injektor kiindulási hőmérséklet	40 °C	10 °C	
Injektor kiindulási idő	0,1 perc	0,51 perc	0,44 perc
Injektor fűtési sebesség	10 °C/s		
Injektor végső hőmérséklet	300 °C		
Injektor végső idő	5 perc		
Termosztát kiindulási idő	1,5 perc	2 perc	6 perc

### **3.1.4 Membránsegített oldószeres extrakció (MASE) paraméterei**

Az optimálós lépések során normál alkán standard oldatot alkalmaztam, ami a következő komponenseket tartalmazta acetonban oldva: n-C<sub>9</sub>, n-C<sub>10</sub>, n-C<sub>12</sub>, n-C<sub>13</sub>, n-C<sub>14</sub>, n-C<sub>15</sub>, n-C<sub>16</sub>, n-C<sub>18</sub>, n-C<sub>20</sub>, n-C<sub>22</sub> és n-C<sub>24</sub>. A membránsegített oldószeres extrakcióhoz szükséges membránok és eszközök a Gersteltől kerültek beszerzésre. A membránok minden használat előtt kondicionálva lettek: 2\*10 perces hexános extrakció ultrahang kádban. Erre azért van szükség, hogy az esetleges szennyezéseket, zavaró komponenseket eltávolítsuk, illetve a membránt telítve az oldószerezrel, felkészítsük az extrakcióra. Az automata extrakció során először 15 ml vízmintát mértem bele 20 ml-es fiolákba. Ezután a megfelelően előkészített, fémtölcsérre erősített membránt helyeztem az oldatba, majd a membránba mértem 700 µl hexánt, a fiolát szeptumos kupakkal lezártam és az automata injektor tálcájára helyeztem. Az automata két órán keresztül 40 °C-on rázatta a fiolát, majd 50 µl-t injektált a hexánból a CIS 4 injektorba. A manuális MASE mintaelőkészítés esetén szintén 15 ml vízmintát mértem a 20 ml-es fiolába, az ebbe helyezett membránba azonban ebben az esetben 500 µl hexánt mértem. A fiolát ultrahang kádba helyeztem, ahol 50 percig ultrahangos extrakciónak vettem alá. Ezután a hexánból 200 µl-t mértem szűkítővel felszerelt 2 ml-es fiolába.

### **3.1.5 Gázkromatográfiás paraméterek MASE mérésekhez**

A MASE mérésekhez egy lángionizációs detektorral (FID) és Gerstel CIS 4 injektorral felszerelt Agilent 6890-es gázkromatográfot használtam. Az injektor hűtését egy Peltier típusú hűtőrendszer biztosította. Az alkalmazott oszlop egy Agilent HP-1-es oszlop volt, hossza: 15 m, belső átmérője: 0,25 mm, fázisvastagság: 0,1  $\mu\text{m}$ . Az automata mintaelőkészítéshez és injektáláshoz egy headspace agitátorral felszerelt CTC Pal automata mintaadagolót alkalmaztam. Az 50  $\mu\text{l}$  mintát 2,5  $\mu\text{l}$ /másodperces sebességgel injektáltam. Az injektorban beállított nyomás 0 Pa, a lefűtési sebesség 200 ml/perc, az injektor kezdeti hőmérséklete pedig 10 °C volt, majd 0,4 perc várakozás után 10 °C/perces sebességgel felfűtött 60 °C-ra. Ezt a hőmérsékletet 1 percig tartotta, majd 10 °C/perces sebességgel felfűtött az injektálás végső hőmérsékletére, 300 °C-ra, amit 10 percen át tartott. A splitless idő 2,5 perc volt. Az alkalmazott hőprogram a következő volt: 40 °C (2,5 perc), 20 °C/perc, 250 °C, 35 °C, 300 °C (3 perc). Vivőgázként hidrogént (5.0) alkalmaztam, 2 ml/perces konstans áramlási sebességgel.

### **3.1.6 Kétdimenziós gázkromatográfiás mérés paraméterei**

A GCxGC-s mérésekhez egy 7682-as Agilent mintaadagolóval, CFT Flow Modulatorral, és lángionizációs detektorral (FID), felszerelt Agilent 7890 gázkromatográfot alkalmaztam. Az első dimenzióban egy 30 m hosszú, 0,25 mm belső átmérőjű és 0,25  $\mu\text{m}$  fázisvastagságú J&W DB5-MS oszlop, a második dimenzióban pedig egy 5 m hosszú, 0,25 mm belső átmérőjű és 0,15  $\mu\text{m}$  fázisvastagságú HP-Innowax oszlop biztosította a megfelelő elválasztást. A hőprogram során a termosztát kiindulási hőmérséklete 40 °C volt, amit 1 percig tartott, majd 8 °C/perces sebességgel felfűtött 260 °C-ra, végül ezt a hőmérsékletet tartotta 20 percig. A kétdimenziós kromatogram előállításához a modulátort 1,5 másodperces modulációs időre és 0,1 másodperces öblítési időre (flush time) állítottam be. Vivőgázként hidrogént (5.0) alkalmaztam, az első oszlopon 0,8 ml/perces, a másodikon pedig 20 ml/perces állandó áramlási sebességgel.

## 4 Összefoglalás, az értekezésben foglalt tudományos eredmények

### 4.1 Gyors gázkromatográfiás módszer fejlesztése

- Több oszlopot összehasonlítva megvizsgáltam a  $n\text{-C}_9$  és  $n\text{-C}_{36}$  forráspont tartományába eső szénhidrogének gázkromatográfiás mérésének gyorsítási lehetőségeit.
- Kidolgoztam egy olyan gyors gázkromatográfiás módszert, amellyel a vizsgált elegy megfelelő felbontással 6,8 perc alatt mérhető.

### 4.2 Nagytérfogatú injektálás

- Olyan új módszert dolgoztam ki, amellyel a  $n\text{-C}_9$  és  $n\text{-C}_{36}$  forráspont tartományába eső vegyületek nagytérfogatú injektálása egyszerű PTV injektorral és Peltier hűtéssel megvalósítható. Az új módszerben a minden vizsgált komponensre megfelelő visszanyerést a split ágon illetve az oszlopon történő lefűtás kombinálásával értem el.
- A módszerfejlesztés során a nagytérfogatú injektálásoknál előforduló túldiszkrimináció eddig pontosan le nem írt jelenségét figyeltem meg és bizonyítottam be.
- A módszert validáltam és hatékonyságáról valós minták mérése során is meggyőződtem.

### 4.3 Membránsegített oldószeres extrakció

- Membránsegített oldószeres extrakció (MASE) módszert dolgoztam ki vizek szénhidrogén szennyezésének meghatározására.
- A MASE módszernek az automatizált változata mellett az irodalomban addig le nem írt, a költséges automata nélkül egyszerű ultrahang káddal is kivitelezhető manuális formáját is kidolgoztam.
- Mindkét módszert validáltam és hatékonyságukat valós mintákkal is teszteltem.
- A módszerek diszkrimináció-mentességét kétdimenziós gázkromatográfiás módszerrel bizonyítottam.
- A három módszert kombinálva egy vizek szénhidrogén szennyezésének vizsgálatára alkalmas gyors és hatékony módszert mutattam be, amely rövid idő alatt, a hagyományos módszernél nagyságrenddel kisebb mintamennyiségből, teljesen automatizálva képes a megfelelő kimutatási határt biztosítani.

## **5 Az értekezés anyagából készült cikkek, posztterek**

A témában megjelent közlemények:

- Z. Szekeres, G. Volk, Zs. Eke, Development of split-splitless PTV large-volume injection for analytes covering a wide boiling point range, *Int. J. Env. Anal. Chem.* 89 (2009) 461-471.
- Z. Szekeres, Zs. Eke, T. Rikker, K. Torkos, Analysis of hydrocarbon contamination with membrane-assisted solvent extraction: Comparison of agitation and sonication methods, *J. Chromatogr. A*, 1216 (2009) 6964-6969.

Konferenciákon megjelent posztterek:

- Z. Szekeres, I. Csernyák, Zs. Eke, Determination of hydrocarbon contaminants in water using membrane-assisted solvent extraction coupled with large volume injection, 32<sup>nd</sup> ISCC, 2008
- Z. Szekeres, T. Rikker, G. Volk, Application of large volume injection to analytes covering a wide boiling point range, 7<sup>th</sup> Balaton Symposium, 2007